

WEST

Generate Collection

Print

JP 10-298251

L11: Entry 17 of 21

File: DWPI

Nov 10, 1998

DERWENT-ACC-NO: 1999-040743

DERWENT-WEEK: 199907

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Aq. resin dispersion for e.g paper processing and cement modifiers - prepd. from poly-ol prepd. by ring-opening addition polymerisation of lactone using di-methylol butanoic acid initiator.

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

DAICEL CHEM IND LTD

CODE

DAIL

PRIORITY-DATA: 1997JP-0108599 (April 25, 1997)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE | PAGES | MAIN-IPC |
|---------------|-------------------|----------|-------|------------|
| JP 10298251 A | November 10, 1998 | | 007 | C08F283/00 |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO | APPL-DATE | APPL-NO | DESCRIPTOR |
|--------------|----------------|----------------|------------|
| JP 10298251A | April 25, 1997 | 1997JP-0108599 | |

INT-CL (IPC): C08 F 2/44; C08 F 283/00; C08 G 18/42; D06 M 15/572; D21 H 19/24

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 10298251A

BASIC-ABSTRACT:

Aq. resin dispersion comprises a polymerisate of one or more kinds of polymerisable, unsatd. monomers contg. alpha,beta ethylenically unsatd. bond in the presence of an aq. polyurethane resin dispersion which is prepared from a polyol contg. a polyester polyol obtained by ring-opening addition polymerisation of a lactone using dimethylol butanoic acid initiator, and from a polyisocyanate cpd. and a chain extender.

USE - This dispersion is used as the coatings for inorganic substrates, metals, plastics, the binders, adhesives, paper processing agents, fiber treatments, and cement modifiers.

ADVANTAGE - This dispersion is a polyurethane resin/acrylic acid resin emulsion, and has both properties of good elasticity and wear resistance due to the polyurethane resin, and good weatherability and toughness due to the acrylic acid resin.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: AQUEOUS RESIN DISPERSE PAPER PROCESS CEMENT MODIFIED PREPARATION POLY OL PREPARATION RING OPEN ADD POLYMERISE LACTONE DI METHYLOL BUTANOIC ACID INITIATE

DERWENT-CLASS: A25 A81 A82 A97 F06 F09 G02 G03 L02

CPI-CODES: A05-G02; A07-A04E; A07-B02; A07-B03; A07-B04; A10-B03; F03-E01; F05-A06C; G02-A02B1; G02-A02H; G02-A05; G03-B02D; G03-B02E4; L02-C08;

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-298251

(43) 公開日 平成10年(1998)11月10日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 F 283/00

C 0 8 F 283/00

2/44

2/44

C

D 0 6 M 15/572

D 0 6 M 15/572

D 2 1 H 19/24

C 0 8 G 18/42

Z

// C 0 8 G 18/42

D 2 1 H 1/34

K

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平9-108599

(22) 出願日

平成9年(1997)4月25日

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 竹本 伸

兵庫県姫路市余部区上余部500

(72) 発明者 小谷 和也

広島県大竹市玖波4丁目13-5

(74) 代理人 弁理士 角田 嘉宏 (外1名)

(54) 【発明の名称】 水性樹脂分散液

(57) 【要約】

【課題】 高沸点の有機溶剤を用いずとも開始剤としてのジメチロールカルボン酸がほとんど残存しせず、例えば塗料に用いた場合に優れた塗膜物性を得ることができ、安定して重合生成される水性樹脂分散液を得ること。

【解決手段】 ジメチロールブタン酸を開始剤としてこれにラクトン類を開環付加重合させて得られるポリエステルポリオールを含むポリオールと、ポリイソシアネート化合物と、鎖伸長剤とから得られる水性ポリウレタン樹脂分散液を反応の場として、 α 、 β エチレン性不飽和結合を含む1種又は2種以上の重合性不飽和単量体を重合させて、いわゆるウレタン樹脂-アクリル系樹脂エマルジョンを得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジメチロールブタン酸を開始剤としてこれにラクトン類を開環付加重合させて得られるポリエステルポリオールを含むポリオールと、

ポリイソシアネート化合物と、
鎖伸長剤と、から得られる水性ポリウレタン樹脂分散液の存在下、

α 、 β エチレン性不飽和結合を含む1種又は2種以上の重合性不飽和単量体を重合させることにより得られる水性樹脂分散液。

【請求項2】 前記ラクトン類が ϵ -カプロラクトンである請求項1に記載の水性樹脂分散液。

【請求項3】 前記ポリオールの水酸基価が45から320mg KOH/gである請求項1又は2に記載の水性樹脂分散液。

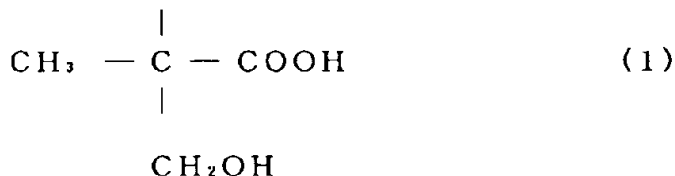
【請求項4】 前記水性ポリウレタン樹脂分散液の固形部換算の酸価が15から50mg KOH/gである請求項1から3のいずれかに記載の水性樹脂分散液。

【請求項5】 前記 α 、 β エチレン性不飽和結合を含む重合性不飽和単量体と水性ポリウレタン樹脂分散液との重量比が固形分換算値で100/400から100/5である請求項1から4のいずれかに記載の水性樹脂分散液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は無機質基材用や金属用やプラスチック用の塗料、バインダー、接着剤、紙加工剤、繊維処理剤、セメント改質剤等に用いられる水性樹脂分散液に関するものであり、特にウレタン樹脂の有する弾性及び耐摩耗性とアクリル系樹脂の有する耐候性及び強靱性を兼ね備えた、いわゆるウレタン樹脂-ア*
CH₂OH



【0005】で示されるジメチロールアロピオン酸が特に好まれて用いられている（前記特開平8-27243号公報参照）。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】開始剤としてジメチロールアロピオン酸を用いた前述の水性ポリウレタン樹脂分散液を反応の場とし、ここで α 、 β エチレン性不飽和結合を含む重合性不飽和単量体の重合を行うことも考えられる。しかし、ジメチロールアロピオン酸にラクトン類を開環付加重合させても、得られる物質中にはポリエステルポリオールとともに未反応のジメチロールアロピ

*クリル系樹脂エマルジョンに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ウレタン樹脂の特性と、アクリル系樹脂の特性とを兼ね備えた水性樹脂分散液として、例えばカルボキシル基等のイオン性基を有する水性ポリウレタン樹脂分散液の存在下、 α 、 β エチレン性不飽和結合を含む重合性不飽和単量体を重合させることにより得られる水性樹脂分散液が用いられている（例えば特開平3-195737号公報参照）。このように水性ポリウレタン樹脂分散液を反応の場として α 、 β エチレン性不飽和結合を含む重合性不飽和単量体を重合させることにより、ウレタン樹脂とアクリル系樹脂とを有機的に結合させていわゆるウレタン樹脂-アクリル系樹脂エマルジョンを形成し、ウレタン樹脂の有する弾性及び耐摩耗性とアクリル樹脂の有する耐候性及び強靱性を兼ね備えた水性樹脂分散液を得ることができる。

【0003】また、水性ポリウレタン樹脂分散液の調製方法として、ジメチロールカルボン酸を開始剤としてこれに ϵ -カプロラクトン等のラクトン類を開環付加重合させて得られるポリエステルポリオールと、ポリイソシアネート化合物とを反応させて得られるウレタンプレポリマーを鎖伸長させる方法が知られている（例えば特開平6-313024号公報、特開平8-27243号公報等参照）。これにより、ウレタン鎖に親水性のカルボキシル基が導入され、ポリウレタンに要求される諸物性を維持しつつ水分散性がある程度向上された水性樹脂分散液を得ることができる。また、このジメチロールカルボン酸としては入手の容易性や工業的コストの観点から、下記化学式(1)

【0004】

【化1】

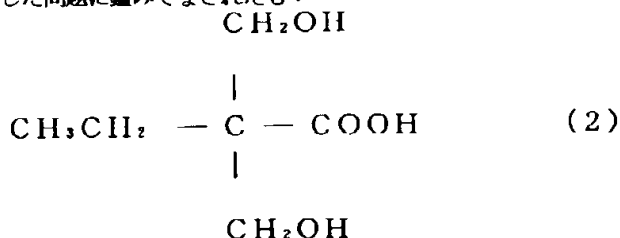
※オン酸が残存している。この残存するジメチロールアロピオン酸はウレタン化する際に溶解せず、また一般的にアセトン、メチルエチルケトン等の低沸点有機溶媒に対する溶解性が低いので、無溶媒又は低沸点溶媒中で反応させると反応が不均一となりやすい。従ってウレタンポリマー鎖中にカルボキシル基がランダムに導入されてしまい、ミクロ的に見たカルボキシル基の濃度に偏りが生じてしまう。このため、この水性ポリウレタン樹脂分散液を反応の場として α 、 β エチレン性不飽和結合を含む重合性不飽和単量体を重合させる際に、分散体としての安定性が低いものとなってしまう、この結果、用いる重

合性不飽和単量体の種類が制限されてしまうこととなる。

【0007】しかも最終的に得られた水性樹脂分散液に未反応のジメチロールプロピオン酸が含有されてしまい、この分散液を例えば塗料に用いた場合に均一な塗膜が得られず、塗膜の諸物性に悪影響を与えることとなる。また、未反応のジメチロールプロピオン酸が多量に存在するということは樹脂中にカルボキシル基が設定通りに導入されていないことであり、このことは分散液の安定性を低下させることとなり、凝集物の発生の原因の1つとなる。凝集物の多量発生は水性樹脂分散液の品質の低下はもちろん、反応容器等に付着することによる反応容器等の洗浄の労力を増大させてしまうという問題がある。

【0008】N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド等の高沸点有機溶媒を用いてジメチロールプロピオン酸を溶解すれば、反応を均一とすることができる。しかし、これら高沸点有機溶媒は高沸点であるが故に水性化した後の除去が困難であり、最終的に得られた水性樹脂分散液中に残存することとなる。従ってこの水性樹脂分散液を例えば塗料に用いた場合に、塗膜中に残存する高沸点有機溶媒が塗膜の諸物性に悪影響を与えることがある。

【0009】本発明は前記した問題に鑑みてなされたもので、



【0014】で示されるジメチロールブタン酸を用いて水性ウレタン樹脂分散液を得る点にある。このジメチロールブタン酸は、含有するアルキル基がエチル基であり、アルキル基がメチル基であるジメチロールプロピオン酸（化学式（1）で示されたもの）に比べて、アセトン、メチルエチルケトン等の低沸点溶液に溶解しやすいものである。従ってN-メチルピロリドン、ジメチルホルムアルデヒド等の高沸点有機溶媒を用いなくとも、ウレタンプレポリマー化反応を均一に行わせることができる。この結果、ウレタンポリマー鎖中にカルボキシル基をほぼ均一に導入することができ、後述のようにこの水性ポリウレタン樹脂分散液を反応の場として α 、 β エチレン性不飽和結合を含む重合性不飽和単量体を重合させる際の、分散体としての安定性を高めることができる。しかも、最終的に得られる水性樹脂分散液に未反応のジメチロールカルボン酸が含有されてしまうことが少ない。

【0015】本発明においてジメチロールブタン酸に開環付加重合されるラクトン類としては、例えば ϵ -カプ※50

*のであり、高沸点の有機溶剤を用いずとも開始剤としてのジメチロールカルボン酸がほとんど残存せず、例えば塗料に用いた場合に塗膜物性が良好で、凝集物が少なく、しかも安定して重合・生成される水性樹脂分散液を得ることをその目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討した結果、開始剤であるジメチロールカルボン酸としてジメチロールブタン酸を用いることにより前記した目的を達成することができるを見出した。すなわち本発明は、ジメチロールブタン酸を開始剤としてこれにラクトン類を開環付加重合させて得られるポリエステルポリオールを含むポリオールと、ポリイソシアネート化合物と、鎖伸長剤と、から得られる水性ポリウレタン樹脂分散液の存在下、 α 、 β エチレン性不飽和結合を含む1種又は2種以上の重合性不飽和単量体を重合させることにより得られる水性樹脂分散液、である。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳説する。

【0012】まず本発明の第1の特徴は、開始剤であるジメチロールカルボン酸として、下記化学式（2）

【0013】

【化2】

※ロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、トリメチルカプロラクトン等が挙げられる。これらラクトン類は単独で、又は組み合わせで用いることができる。これらラクトン類の中でも、温和な条件下で重合可能であること、及び入手が容易で工業的に低コストであること等の理由により、 ϵ -カプロラクトンを用いることが好ましい。

【0016】本発明では、ジメチロールブタン酸を開始剤としてこれに ϵ -カプロラクトン等のラクトン類を開環付加重合させている。この反応に用いる触媒としては、例えばテトラエチルチタネートやテトラブチルチタネートやテトラプロピルチタネート等の有機チタン系化合物、オクチル酸スズやジブチルスズオキサイドやジブチルスズジラウレート等の有機スズ化合物、塩化第一スズや臭化第一スズやヨウ化第一スズ等のハロゲン化第一スズ等が挙げられる。

【0017】これら触媒の仕込量は、ジメチロールブタン酸とラクトン類との総量に対して0.1から1000 ppmが好ましく、特に1から100 ppmが好まし

い。触媒の仕込量が前記範囲未満であれば、ラクトン類の開環反応が著しく遅くなり、工業的生産に適さなくなってしまう場合がある。逆に触媒の仕込量が前記範囲を越えると、最終的に得られる水性樹脂分散液の耐久性、耐水性等の諸物性が低下してしまう場合がある。

【0018】開環付加重合時の反応温度は、摂氏90度から240度が好ましく、摂氏110度から220度が特に好ましい。反応温度が前記範囲未満であれば、ラクトン類の開環反応が著しく遅くなり、工業的生産に適さなくなってしまう場合がある。逆に反応温度が前記範囲を越えると、開環付加重合したポリラクトンの解重合反応が生じてしまう場合がある。なお、反応を窒素ガス等の不活性ガスの雰囲気中で行うことが、最終的に得られる水性樹脂分散液の色相に悪影響を与えないので好ましい。

【0019】なお、ウレタン化反応に際し、前記のジメチロールブタン酸にε-カプロラクトン等のラクトン類を開環付加重合させて得られるポリエステルポリオールに加えて、本発明の特徴を損なわない範囲でその他のポリオールを併用してもよい。

【0020】このようなその他のポリオールとしては、例えば酸化エチレン、酸化プロピレン、テトラヒドロフラン等の重合体又は共重合体等のポリエーテルポリオール；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-アロバンジオール、1,3-アロバンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、オクタンジオール、1,4-ブチレンジオール、ジプロピレングリコール等の飽和又は不飽和の低分子ジオール類；n-ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル等のアルキルグリシジルエーテル類；パーサティックグリシジルエステル等のモノカルボン酸グリシジルエステル類と、アジピン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、シュウ酸、マロン酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等のジカルボン酸類若しくはこれらの無水物又はダイマー酸を脱水縮合又は重合させて得られるポリエステルポリオール類；例えばポリカプロラクトンポリオール類等の環状エステル化合物を開環付加重合させて得られるポリエステルポリオール類；低分子ジオールとカーボネートとを反応させて得られるポリカーボネートポリオール類；ポリブタジエングリコール類；ビスフェノールA、ビスフェノールF又は水添ビスフェノールAに酸化エチレン又は酸化プロピレンを付加させて得られるグリコール類等が挙げられる。

【0021】本発明において、ウレタン化反応に用いられるポリオールの数平均分子量は500から5000が好ましい。数平均分子量が前記範囲未満であれば、ポリ

ウレタン樹脂物性のバランスがとりにくくなってしまいう場合がある。逆に数平均分子量が前記範囲を越えると、水性樹脂分散液中のカルボキシル基の濃度が低くなり、安定性が低下してしまう場合がある。

【0022】本発明において、ウレタン化反応に用いられるポリオールの水酸基価は45から320mg KOH/gが好ましく、特に74から320mg KOH/gが好ましい。水酸基価が前記範囲未満であると、水性ポリウレタン樹脂の原料として好ましくなくなってしまう場合がある。逆に水酸基価が前記範囲を越えると、ウレタンプレポリマー反応時に他の原料との相溶性が低下して反応が不均一となってしまう場合がある。本発明では、ジメチロールブタン酸を開始剤としてこれにラクトン類を開環付加重合させ、これにポリイソシアネート化合物を反応させてウレタンプレポリマーを得ている。用いられるポリイソシアネート化合物としては、例えばトリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等の芳香族、脂肪族及び脂環族ジイソシアネート類が挙げられる。中でも、水性樹脂分散液を塗料に用いた場合に乾燥時の塗膜の変色が少なく、しかも塗膜の耐候性を向上させることができる脂肪族及び脂環族ジイソシアネート類が好ましい。

【0023】本水性樹脂分散液中のポリイソシアネート化合物とポリオールとのIndex (NCO/OHの当量)すなわち成分比は、0.85から1.2が好ましく、0.90から1.1が特に好ましい。成分比が前記範囲をはずれると高分子量物質を得ることができず、塗膜物性が悪化する場合がある。

【0024】本発明に用いられる鎖伸長剤としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、2,2-ジメチロールプロピオン酸、ネオペンチルグリコール、1,4-ブチレングリコール、1,6-ヘキサメチレングリコール等のジオール類及びエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ヒドラジン、キシリレンジアミン、イソホロンジアミン等のアミン類が挙げられる。

【0025】ウレタン樹脂を調製する際のウレタン反応は、従来の公知の方法を使用することができる。例えばポリオールとポリイソシアネート化合物とを反応させて末端にイソシアネートを有するプレポリマーを合成し、これに鎖伸長剤を反応させるプレポリマー法を採用することができるし、また、ポリオールとポリイソシアネート化合物と鎖伸長剤とを同時に反応させるワンショット法を採用することもできる。

【0026】これらのウレタン化反応は無溶剤で行ってもいいし、イソシアネート基と反応しない溶剤中で行ってもよい。用いられる溶剤としては、例えばアセトンや

メチルエチルケトン等のケトン系溶剤、ジメチルホルムアミド等のアミド系溶剤、N-メチル-2-ピロリドン等のピロリドン系溶剤等が挙げられる。特にアセトンやメチルエチルケトン等のケトン系溶剤が、低沸点であり最終的に得られる水性樹脂分散液中に残存しにくいので好ましい。

【0027】ウレタン化反応に際して、触媒としてジブチルスズジラウレートやオクチル酸スズ等の有機スズ化合物、N-メチルモリホリンやトリエチルアミン等の3級アミン等を用いてもよい。

【0028】ウレタン化反応の際の反応温度は摂氏50度から150度が好ましく、摂氏70度から120度が特に好ましい。ただしアミン類を用いる場合は摂氏80度以下、好ましくは摂氏0度から50度の範囲で反応が行われる。

【0029】本発明に用いられる水性ポリウレタン樹脂分散液の固形部換算の酸価は15から50mg KOH/gであることが好ましい。酸価が前記範囲未満であると最終的に安定した水性樹脂分散液を得ることが困難となる場合がある。逆に酸価が上記範囲を超えると、例えば水性樹脂分散液を塗料に用いた場合に塗膜の耐水性を低下させてしまう場合がある。

【0030】本発明の第2の特徴は、前記のようにして得られた水性ポリウレタン樹脂分散液の存在下に、 α 、 β エチレン性不飽和結合を含む1種又は2種以上の重合性不飽和単量体を重合させる点にある。これにより、水性ポリウレタン樹脂分散液があたかも界面活性剤のごとく作用し、これを反応の場として α 、 β エチレン性不飽和結合を含む重合性不飽和単量体が重合反応を起こし、ウレタン樹脂とアクリル系樹脂とが有機的に結合して水中に分散する、いわゆるウレタン樹脂-アクリル系樹脂エマルジョンを得ることができる。本発明ではジメチロールブタン酸を開始剤として用いた水性ポリウレタン樹脂分散液を反応の場として重合反応を起こさせているので、前述のように安定して水性樹脂分散液を得ることができる。

【0031】本発明に用いられる α 、 β エチレン性不飽和結合を含む重合性不飽和単量体としては、例えばN-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルメタクリルアミド等のN-メチロール化合物又はN-メチロールエーテル化合物；アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル等の不飽和カルボン酸のヒドロキシアシルエステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等のアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等のメタクリル酸エステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエス

ル類；スチレン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物；ビニルピロリドン等の複素環式ビニル化合物；塩化ビニル、アクリロニトリル、ビニルエーテル、ビニルケトン、ビニルアミド等の各種ビニルモノマー；塩化ビニリデン、臭化ビニリデン、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン化合物；エチレン、プロピレン等の α -オレフィン類；ブタジエン等のジエン類；ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン系化合物；アリールアルコール、アクロレイン、ジアセトンアクリルアミド、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルブチルケトン、ジアセトンアクリレート、アセトニトリルアクリレート等の α 、 β -エチレン性不飽和モノマー；アクリルアミド（例えばN-メチルアクリルアミド、N-イソブチルアクリルアミド、N-エトキシメチルアクリルアミド、N-n-ブトキシメチルアクリルアミド等）、メタクリルアミド（例えばN-メチルメタクリルアミド、N-イソプロポキシメタクリルアミド等）、ジアセトンアミド等の各種アミド類等から構成される群から選択された1種又は2種以上の物質の組み合わせ等が挙げられる。

【0032】本発明で用いられる α 、 β エチレン性不飽和結合を含む重合性不飽和単量体と水性ポリウレタン樹脂分散液との重量比は、固形分換算値で100/400から100/5が好ましい。この重量比が100/400未満であると、アクリル成分の特性である耐候性や強靱性が発現されにくいという問題を生ずる場合がある。逆にこの重量比が100/5を越えると、重合反応が不安定となったり、またウレタン成分の特性である弾性や耐摩耗性が発現されにくくなったりするという問題を生ずる場合がある。

【0033】本発明においては、水性ポリウレタン樹脂分散液が重合性不飽和単量体の重合反応の場となるので乳化剤等の界面活性剤は特に必要ないが、補助的に各種界面活性剤を併用してもよい。用いられる界面活性剤としては、例えばドデシルベンゼン硫酸ナトリウムやドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムやアルキルアールポリエーテル硫酸塩等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンラウリルエーテルやポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルやポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体等のノニオン性界面活性剤等が挙げられる。

【0034】用いる界面活性剤の種類と量は慣用の範囲内で適宜選択されるが、使用量は例えば全重合性不飽和単量体100重量部に対して20重量部以下が好ましい。前記界面活性剤の量が20重量部を超えると、水性樹脂分散液を例えば塗料に用いたときに塗膜物性に悪影響を与えるという問題が生ずる場合がある。

【0035】また、このような界面活性剤に代えて、又は界面活性剤と併用して、水溶性オリゴマーを用いることもできる。さらに界面活性剤と併用して、重合反応に先立ち、又は重合反応終了後、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース等の水溶性高分子物質を添加してもよい。

【0036】重合性不飽和単量体の重合反応に際して用いられる重合開始剤としては、例えば過硫酸カリウムや過硫酸ナトリウムや過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、過酸化水素等の水溶性の重合開始剤を用いることができる。また、これら過硫酸塩や過酸塩と金属イオン、ナトリウムスルホキシレートホルムアルデヒド、ピロ亜硫酸ナトリウム、L-アスコルビン酸等の還元剤とを組み合わせて、水溶性のいわゆるレドックス型重合開始剤系を構成してもよい。

【0037】反応系への重合性不飽和単量体の仕込みは、一括仕込み法、連続滴下法、分割添加方式等の既知の方法を採用することができる。重合反応時の温度は慣用の範囲、例えば摂氏50度から80度で行えばよく、またガス状の重合性不飽和単量体を使用する場合は加圧下において重合させればよい。

【0038】本水性樹脂分散液の濃度は、実用的な観点から25から65重量部の固形分となるように調製すればよい。また、重合体粒子の平均粒子径は、分散安定性、密着性などを損なわない範囲、例えば、0.01から2 μ m、好ましくは0.01から0.5 μ m程度の範囲から選択できる。

【0039】水性樹脂組成物には、必要に応じて例えば、フッ素樹脂、シリコン樹脂、有機スルホン酸塩化合物、有機リン酸塩化合物、有機カルボン酸塩化合物等の滑性物質、酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤等の安定剤、ラジカル捕捉剤、消光剤、帯電防止剤、可塑剤、増粘剤、消泡剤等の添加剤等を添加してもよい。

【0040】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳説する。

【0041】〔ポリエステルポリオール調製〕

〔製造例1〕攪拌装置、還流冷却器、窒素ガス導入管及び温度計を備えた10リッターの反応容器に、2, 2-ジメチロールブタン酸1628gと ϵ -カプロラクトン3872gとを投入し、触媒としての塩化第一スズ27.5mgを添加して、3時間反応させた。このときの反応容器内の温度は摂氏120度に維持した。これにより、水酸基価が225.5mg KOH/gで酸価が114.6mg KOH/gである、製造例1の液状のカルボキシル基含有ポリエステルジオールを得た。

【0042】〔製造例2〕製造例1と同様の容器に2, 2-ジメチロールプロピオン酸1474gと ϵ -カプロラクトン4026gとを投入し、触媒としての塩化第一スズ27.5mgを添加して、3時間反応させた。このときの反応容器内の温度は摂氏120度に維持した。こ

れにより、水酸基価が213.7mg KOH/gで酸価が103.9mg KOH/gである、製造例2のワックス状のカルボキシル基含有ポリエステルジオールを得た。

【0043】〔水性ポリウレタン樹脂分散液の調製〕

〔製造例3〕攪拌装置、還流冷却器、窒素ガス導入管及び温度計を備えた2リッターの反応容器に、2, 4-トリレンジイソシアネート149.9gとアセトン140.0gとを投入し、窒素気流下で攪拌しながら、製造例1のカルボキシル基含有ポリエステルジオール124.6g、数平均分子量1000のポリカプロラクトンジオール（ダイセル化学工業株式会社製の商品名PLACCEL210）273.1g及び1, 4-ブタンジオール12.4gを加えた。反応容器内の温度を摂氏60度に4時間保持してウレタン化反応を進行せしめ、NCO末端ウレタンプレポリマーを調製した。このウレタンプレポリマー168.3gをホモミキサーで攪拌しながら、トリエチルアミン6.1gを添加したイオン交換水230gを添加し、さらにヘキサメチレンジアミン1.67gを添加したイオン交換水230gを添加した。次いで減圧下、摂氏60度の条件で3時間かけてアセトンを溜去し、固形分が35%で酸価が24.6mg KOH/g（固形部換算）である製造例3の水性ポリウレタン樹脂分散液を得た。

【0044】〔製造例4〕製造例3と同様の容器に2, 4-トリレンジイソシアネート148.3gとアセトン140.0gとを投入し、窒素気流下で攪拌しながら、製造例2のカルボキシル基含有ポリエステルジオール131.2g、数平均分子量1000のポリカプロラクトンジオール（ダイセル化学工業株式会社製の商品名PLACCEL210）268.3g及び1, 4-ブタンジオール12.2gを加えた。反応容器内の温度を摂氏60度に4時間保持してウレタン化反応を進行せしめ、NCO末端ウレタンプレポリマーを調製した。このウレタンプレポリマー168.3gをホモミキサーで攪拌しながら、トリエチルアミン6.1gを添加したイオン交換水230gを添加し、さらにヘキサメチレンジアミン1.67gを添加したイオン交換水230gを添加した。この際、少量ではあるが凝集物の発生が見られた。次いで減圧下、摂氏60度の条件で3時間かけてアセトンを溜去し、固形分が35%で酸価が20.8mg KOH/g（固形部換算）である製造例4の水性ポリウレタン樹脂分散液を得た。

【0045】〔実施例1〕攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入管及び温度計を備えた1リッターの反応容器に製造例3の水性ポリウレタン樹脂分散液147gとイオン交換水103gとを投入し、攪拌しつつ、窒素気流下で反応容器内の温度を摂氏80度に昇温した。一方、 α , β エチレン性不飽和結合を含む重合性不飽和単量体としてメタクリル酸メチル114gとアク

リル酸ブチル36gとを用意し、これらとアニオン性乳化剤(日本乳化剤社製の商品名ニューコール707SF)5g及びイオン交換水70gとを用いて、乳化液を調製した。この乳化液を前記反応容器中に3時間かけて滴下した。この際、同時に3%過硫酸アンモニウム水溶液25gも3時間かけて滴下した。滴下中の反応容器内の温度は摂氏80プラスマイナス5度の範囲に維持した。滴下終了後も反応容器内の温度を摂氏80プラスマイナス5度の範囲に維持しつつ1時間攪拌を継続し、反応を進行せしめた。この結果、不揮発分が40重量%、pHが7.3、摂氏30度での粘度が16cPの、実施例1の水溶性樹脂分散液を得た。

【0046】[実施例2] α , β エチレン性不飽和結合を含む重合性不飽和単量体としてメタクリル酸メチル110g、アクリル酸ブチル35g及びメタクリル酸-3,4-エポキシシクロヘキシルメチル5gを用いた他は実施例1と同様にして、不揮発分が40重量%、pHが7.2、摂氏30度での粘度が22cPの、実施例2の水溶性樹脂分散液を得た。

【0047】[実施例3] α , β エチレン性不飽和結合を含む重合性不飽和単量体としてメタクリル酸メチル110g、アクリル酸ブチル35g及びメタクリル酸-3-トリメトキシシリルプロピル5gを用いた他は実施例*

表1 引っ張り試験結果

| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 比較例 |
|-------------------------------|------|------|------|------|-----|
| 引張強度 (kg/cm ²) | 140 | 210 | 180 | 150 | 70 |
| 引張伸度 (%) | 350 | 110 | 280 | 300 | 100 |

【0052】この表より、実施例1から4の水溶性樹脂分散液から形成される塗膜は、比較例の水溶性樹脂分散液から形成される塗膜に比べ、引張強度及び引張伸度が優れることがわかる。

【0053】[実験例2] 実施例1から4及び比較例の水溶性樹脂分散液のそれぞれを500gずつ用意し、200メッシュの帆布を用いて濾過した。この結果、実施例1の水溶性樹脂分散液では165mg、実施例2の水溶性樹脂分散液では210mg、実施例3の水溶性樹脂分散液では190mg及び実施例4の水溶性樹脂分散液では260mgの凝集物が帆布に残った。一方、比較例の水溶性樹脂分散液では3400mgと、前記各実施例の水溶性樹脂分*

*1と同様にして、不揮発分が40重量%、pHが7.

2、摂氏30度での粘度が23cPの、実施例3の水溶性樹脂分散液を得た。

【0048】[実施例4] α , β エチレン性不飽和結合を含む重合性不飽和単量体としてメタクリル酸メチル110g、アクリル酸ブチル35g及びメタクリル酸-2-ジエチルアミノエチル5gを用いた他は実施例1と同様にして、不揮発分が40重量%、pHが7.5、摂氏30度での粘度が20cPの、実施例4の水溶性樹脂分散液を得た。

【0049】[比較例] 製造例3の水溶性ポリウレタン樹脂分散液に代えて製造例4の水溶性ポリウレタン樹脂分散液を用いた他は実施例1と同様にして、不揮発分が39重量%、pHが6.8、摂氏30度での粘度が18cPの、比較例の水溶性樹脂分散液を得た。

【0050】[実験例1] 実施例1から4及び比較例の水溶性樹脂分散液から形成される塗膜のそれぞれを、JIS-A6021に準拠した引っ張り試験に供した。試験は気温摂氏20度、引っ張り速度200mm/分の条件下で行った。各塗膜の引張強度と引張伸度の結果が表1に示されている。

【0051】

【表1】

* 散液に比べて極めて多量の凝集物が残った。

【0054】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば未反応のジメチロールカルボン酸が多量に含有されることのない、従って例えば塗膜に用いられた場合に優れた塗膜物性を提供できる水溶性樹脂分散液を得ることができる。また、安定した水性ポリウレタン樹脂分散液を反応の場合として、 α , β エチレン性不飽和結合を含む重合性不飽和単量体を重合させることができる。従って、用いる重合性不飽和単量体の種類に加わる制限を少なくすることができる。